

# Process for carrying out pressure reactions with suspended catalysts

**Publication number:** DE3245318

**Publication date:** 1984-06-14

**Inventor:** SCHULZ-WALZ AXEL DIPL ING DR (DE); SCHMITZ  
HEINZ-JOSEF DIPL ING D (DE)

**Applicant:** BAYER AG (DE)

**Classification:**

- international: **B01D61/14; B01J8/00; B01J8/08; B01J8/22;  
B01J19/24; C07C45/50; B01D61/14; B01J8/00;  
B01J8/08; B01J8/20; B01J19/24; C07C45/00; (IPC1-7):  
B01J8/00**

- european: **B01D61/14; B01J8/00B; B01J8/00J4; B01J8/08;  
B01J8/22D4; B01J19/24J4; B01J19/24P; C07C45/50**

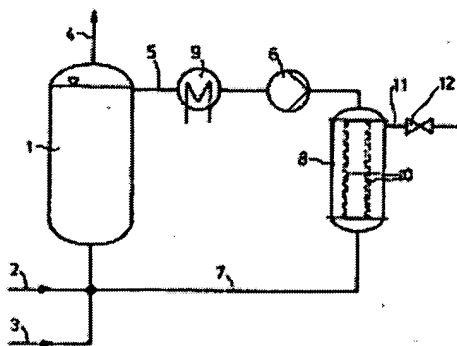
**Application number:** DE19823245318 19821208

**Priority number(s):** DE19823245318 19821208

Report a data error here

## Abstract of DE3245318

In a gas/liquid pressure reaction in the presence of a catalyst, the chemical reaction between the gaseous phase and the liquid phase takes place in a closed reactor (1) at elevated pressure under the action of a finely disperse catalyst suspended in the liquid. The catalyst remains here in the reaction region. For this purpose, a part of the reaction fluid is branched off from the reactor vessel and recirculated through a microfilter (8) operating under the full working pressure in accordance with the crossflow principle. The liquid reaction product is continuously taken off as filtrate at the membrane filter. The essential point is that the suspension stream branched off from the reactor is recycled in a reconcentrated form back to the reactor (1) after the filtrate stream has been taken off in the microfilter (8).



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 32 45 318 C 3

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
B 01 J 8/00

21	Aktenzeichen:	P 32 45 318.3-41
22	Anmeldetag:	8. 12. 82
43	Offenlegungstag:	14. 6. 84
46	Veröffentlichungstag der Patenterteilung:	3. 12. 92
48	Veröffentlichungstag des geänderten Patents:	20. 6. 96

DE 32 45 318 C 3

Patentschrift nach Einspruchsverfahren geändert

73 Patentinhaber:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:  
Schulz-Walz, Axel, Dipl.-Ing. Dr., 5068 Odenthal, DE;  
Schmitz, Heinz-Josef, Dipl.-Ing. Dr., 5060 Bergisch  
Gladbach, DE

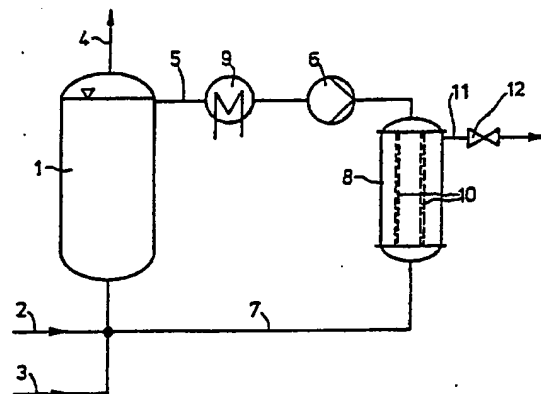
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 28 04 225  
DE-AS 25 19 088  
DE-OS 25 14 990  
EP 00 52 719 A1

HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen  
Chemie, 4. Aufl., Bd. IV/1c - Reduktion Teil I - 1980,  
S. 506-508;  
ULLMANN: 1957, Bd. I, S. 484-485;

54 Verfahren zur Durchführung von Druckreaktionen mit suspendierten Katalysatoren

57 Verfahren zur Durchführung von Gas/Flüssigkeit-Druckreaktionen in Gegenwart eines Katalysators, bei dem ein Teil des Reaktionsmediums mit dem darin suspendierten Katalysator aus dem Reaktionsbehälter abgeführt, durch ein nach dem Querstromprinzip betriebenes Mikrofilter geleitet und in den Reaktionsbehälter rezirkuliert wird (Zirkulationssystem), wobei flüssiges Reaktionsmedium mit darin enthaltenem Reaktionsprodukt als Filtrat am Mikrofilter abgezogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensführung kontinuierlich erfolgt, daß der suspendierte Katalysator kontinuierlich in der Reaktionsstufe belassen wird, wobei im Zirkulationssystem ein Druck herrscht, wie er im Reaktionsbehälter (abzüglich strömungsbedingter Druckverluste im Leitungssystem) vorhanden ist, und daß das Mikrofilter bei Temperaturen von 80–200°C, vorzugsweise 100–150°C, und bei Betriebsdrücken > 10 bar auf der Suspensionsseite und Differenzdrücken zwischen Suspension und Filtratseite < 6 bar betrieben wird.



DE 32 45 318 C 3

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Gas-Flüssigkeit-Druckreaktionen in Gegenwart eines Katalysators, bei dem ein Teil des Reaktionsmediums mit dem darin suspendierten Katalysator aus dem Reaktionsbehälter abgeführt, durch einen nach dem Querstromprinzip betriebenen Mikrofilter geleitet und in den Reaktionsbehälter rezirkuliert wird (Zirkulationssystem), wobei flüssiges Reaktionsmedium mit darin enthaltenem Reaktionsprodukt als Filtrat an dem Mikrofilter abgezogen wird.

Bei derartigen Reaktionen erfolgt die chemische Reaktion zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase in einem geschlossenen Reaktor bei erhöhtem Druck unter Einwirkung eines feinverteilten, in der Flüssigkeit suspendierten Katalysators. Der Katalysator verbleibt dabei im Reaktionsbereich.

Eine Vielzahl von chemischen Reaktionen wird bei erhöhtem Druck und unter Zusatz eines suspendierten Katalysators durchgeführt. Beispielfhaft seien genannt: Hydrierungen, Hydroformulierungen mit  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Gasgemischen, die Herstellung aromatischer Urethane unter Verwendung von Kohlenmonoxid, aliphatische Alkohole aus  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Gasgemischen oder die Herstellung von Kohlenwasserstoffen nach Fischer-Tropsch. Bei all diesen Reaktionen wird der Katalysator im allgemeinen durch die Reaktion nicht verbraucht, so daß er — abgesehen von kleinen Überschußmengen — nicht aus dem unter Druck stehenden Reaktionsbereich ausgeschleust werden müßte.

Bei Versuchsreaktoren oder bei Reaktoren kleinerer Bauart wird deshalb häufig versucht, den Katalysator im Reaktor einzuschließen. Dies geschieht etwa durch den Einbau von Sintermetall- oder Keramikfritten, oder durch entsprechende Drahtgewebekonstruktionen. Der Aufbau eines Filterkuchens auf diesen Filterelementen kann dabei trotz eingebauter Rührer meist nicht verhindert werden. All diesen Systemen ist gemeinsam, daß sie sich für größere technische, insbesondere kontinuierlich betriebene Reaktoren nicht eignen. Der Grund hierfür ist, daß die benötigten Filterflächen in großen Reaktoren nicht mehr untergebracht werden können, die Systeme außerdem bei größerer Baugröße sehr schnell die Grenzen ihrer mechanischen Belastbarkeit erreichen (Zusammendrücken des Systems bei zu hohem Differenzdruck) und Sintermaterialien aus metallischen Werkstoffen häufig schwer schweißbar sind, was zu erheblichen Problemen bei der konstruktiven Gestaltung führt. Risse an Schweißnähten derartiger Sintermetallelemente ziehen z. B. die Notwendigkeit zur Stilllegung des gesamten Reaktors nach sich.

Aus diesem Grund werden heute Druckreaktionen mit suspendierten Katalysatoren normalerweise so durchgeführt, daß der Katalysator nicht im Reaktor zurückgehalten wird, sondern mit dem Produkt ausgetragen wird, in den drucklosen Bereich entspannt und dort unter Anwendung klassischer Trennapparate wie Dekanter, Filter, Filterkerzen, Hydrozyklone oder dergleichen von der flüssigen Phase abgetrennt wird. Entsprechend dem jeweils eingesetzten Abtrennverfahren wird anschließend die Handhabung einer konzentrierten Suspension oder eines feuchten Feststoffes notwendig. Der Feststoff muß wieder angemischt werden und wird anschließend über Hochdruck-Einspritzpumpen wieder in die Reaktionsstufe eingeführt. Je nach Verfahren wird dabei ein kleinerer Teil des Katalysators vor der Rückspeisung regeneriert.

Die Nachteile dieses Systems liegen in dem großen Katalysatorkreislauf mit einer Vielzahl von Apparaten und den Risiken der Verkrustung oder Verstopfung in den suspensionsführenden Bereichen. Technologisch schwierig ist die Entspannung der Suspension aus hohen Druckbereichen (Verschleißproblem) ebenso wie das Wiedereinpumpen der Suspension. Das Wiedereinpumpen der Suspension ist außerdem mit einem erheblichen Energieverbrauch verbunden. Mangelnde Trennschärfe des Verfahrens zur Feststoffabtrennung führt zu einer Verschleppung des Katalysators in die nachfolgenden Verfahrensstufen und kann dort zu Störungen führen.

Ansätze zur Verbesserung des Standes der Technik in Bezug auf die Trennschärfe des Katalysatorabtrennverfahrens sind in der Anwendung von porösen Filterschläuchen, z. B. aus Polypropylen, Zusammenfassung dieser Schläuche in Filtermodulen und ihrem Betrieb nach der Querstrom-Filtertechnik zu sehen (Crossflow-Mikrofiltration, dynamische Filtration) (1), (2), (3), (4), (6) = EP 52 719. Diese Filtertechnik führt im allgemeinen selbst bei kleiner Korngröße des suspendierten Katalysators zu einem klaren Filtrat. Die Filtratleistungen sind jedoch meist nicht sehr hoch, außerdem ist im allgemeinen eine periodische Rückspülung der Filterschläuche notwendig. Diese Verfahren arbeiten bei Drucken von einigen wenigen bar und bringen auf diese Weise keinen grundsätzlichen Fortschritt in Bezug auf die Frage der Zurückhaltung des Katalysators im unter Druck stehenden Reaktionsbereich.

Bei dem in EP-A 52 719 (6) beschriebenen Verfahren wird ein in einem Reaktionsgemisch suspendierter Metallkatalysator mit Hilfe der Querstromfiltration abgetrennt und wiedergewonnen. Der wiedergewonnene Katalysator steht dann für eine neue Reaktion zur Verfügung. Die Reaktion, die Abtrennung, die Entnahme und die Rückführung des Katalysators werden in getrennten Verfahrensschritten durchgeführt. Im Falle einer Hochdruckreaktion ist es erforderlich, daß der Katalysator bei der Entnahme auf Normaldruck entspannt wird.

Eine Weiterentwicklung des Standes der Technik ist darin zu sehen, daß in letzter Zeit bei der Hydrierung von aromatischen Nitro-Verbindungen Sedimentationssysteme im Druckbereich eingesetzt werden. Dabei wird ein Sedimentationsgefäß an den Reaktor angebaut, der Unterlauf mit der konzentrierten Suspension wieder in den Reaktor eingeführt und der Oberlauf abgezogen und in den Niederdruckbereich entspannt. Da aus wirtschaftlichen Gründen dieser Sedimentationsbehälter im Druckbereich nicht beliebig vergrößert werden kann, ist ein derartiges Vorgehen nur möglich, wenn der suspendierte Katalysator infolge seiner Korngröße und der Dichtedifferenz zur Flüssigkeit ein relativ gutes Sedimentierverhalten hat. Der Oberlauf des Sedimentators enthält im allgemeinen Feinanteile des Katalysators, wobei die Feststoffmenge in der Flüssigkeit dabei bis zu 0,1 Gew.-% beträgt (5).

Allen externen Katalysatorkreisläufen gemeinsam ist, daß beim Entspannen in den Niederdruckbereich erhebliche mechanische Kräfte auf den Katalysator einwirken, was zu Veränderungen der für die katalytische Funktion besonders wichtigen Oberflächenstruktur führen kann. Andere Katalysatorsysteme werden durch die Druckabsenkung deaktiviert und müssen nach der Wiedereinspeisung in den Druckbereich gegebenenfalls in einem Vorreaktor wieder präformiert werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung von Gas-Flüssig-Druckre-

aktionen unter Verwendung der Querstromfiltration zur Abtrennung des flüssigen Reaktionsmediums zu entwickeln, wobei der Katalysator mit voller katalytischer Wirksamkeit ständig im Reaktionsbereich verbleiben soll, ohne daß die Katalysatorsuspension in den Niederdruckbereich entspannt zu werden braucht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung im Zirkulationssystem ein Druck herrscht, wie er im Reaktionsbehälter (abzüglich strömungsbedingter Druckverluste im Leitungssystem) vorhanden ist, und daß das Mikrofilter bei Temperaturen von 80° bis 200°C, vorzugsweise 100°C bis 150°C und bei Betriebsdrücken  $\geq 10$  bar auf der Suspensionsseite und Differenzdrücken zwischen Suspensions- und Filtratseite  $\leq 6$  bar betrieben wird.

Vorzugsweise wird das Mikrofilter bei Betriebsdrücken  $> 30$  bar und einem Differenzdruck  $< 3$  bar betrieben. Aus dem Reaktor wird also ein Suspensionsstrom entnommen, der mit vollem Betriebsdruck im Kreislauf durch ein druckfestes Querstromfiltrationssystem geführt wird. Unter "Betriebsdruck" wird dabei verstanden, daß in dem Zirkulationssystem der Reaktionsdruck (Druck im Reaktionsbehälter) abzüglich der strömungsbedingten Druckverluste im Leitungssystem herrscht. Auf der Filtratseite herrscht dabei ein wenig darunterliegender Druck. Dies bedeutet, daß die Filterrohre bzw. Schläuche des Querstromfiltrationssystems im Hinblick auf die mechanische Belastung trotz des hohen Systemdruckes nur dem Differenzdruck zwischen Innen- und Außenseite des Filtermediums ausgesetzt sind. Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren, bei dem ein Suspensionsstrom mit der im Reaktor vorliegenden Konzentration abgegriffen und nach Abzug des Filtratstromes in aufkonzentrierter Form wieder dem Reaktor zugeführt wird. Dabei ist es unerheblich, ob die Suspension über eine Kreispumpe, einen Injektor, oder ein im Reaktor eingebautes Rührwerk zirkuliert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende bedeutende Vorteile auf:

- Der gesamte teure und wartungsintensive externe Suspensionskreislauf entfällt.
- Die technologisch aufwendigen Verfahrensschritte wie Entspannung der Suspension von hohen Betriebsdrücken auf Umgebungsdruck und die energieaufwendige Wiedereinspeisung der Suspension in den Druckreaktor über Einspritzpumpen entfällt.
- Die benötigte Filterfläche ist erheblich kleiner als beim Betrieb einer Querstrom-Filtration bei niederen Drücken und Temperaturen.
- Der suspendierte Katalysator wird in seiner aktiven Form in der Reaktionsstufe belassen, die Gefahr der Beschädigung der Katalysatorstruktur durch starke mechanische Belastung ist gegenüber dem herkömmlichen Verfahren erheblich vermindert.
- Das Filtrat ist im allgemeinen feststofffrei, so daß Verschmutzungen nachgeschalteter Verfahrensstufen ausgeschlossen sind.
- Durch Umwälzung des Filtratstromes über einen Kühler kann die für die Filtration genutzte Oberfläche gleichzeitig als Wärmeaustauschfläche genutzt werden.
- Durch Umschalten auf ein Reservesystem können Wartungs- und Reparaturarbeiten an der Fil-

tereinheit durchgeführt werden, ohne die Reaktionsstufe und die nachfolgenden Verfahrensstufen stillzusetzen.

- 5 Im folgenden werden zunächst die wesentlichen Gesichtspunkte der verfahrenstechnischen Auslegung behandelt. Im Anschluß daran wird die Erfindung anhand von Prozeßbeispielen mit Hilfe eines Schemas in detaillierter Weise beschrieben.

#### 1. Verfahrenstechnische Auslegung

Die Mikrofiltereinheit besteht aus einer Vielzahl von porösen, parallel geschalteten Schläuchen oder Rohren mit Innendurchmessern von 2 bis 20 mm, Wandstärken von 1 bis 5 mm, Porositäten im Bereich von 30 bis 80% und Porendurchmessern unter 10  $\mu\text{m}$ . Als Werkstoff sind einerseits Fluorpolymere geeignet, wobei Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) besonders bevorzugt sind. Andererseits kommt aber auch der Einsatz von Sintermetallrohren als Filterelement in Frage. Die Schlauch- bzw. Rohrlänge kann dabei einige Meter betragen, bevorzugt 0,5 bis 4 m. Die Filterschläuche oder Rohre müssen in einem Druckbehälter untergebracht werden, dessen Betriebsdruck dem des Reaktors entspricht. Die Anordnung der Filterrohre oder -schläuche kann dabei in ähnlicher Form erfolgen wie bei einem Rohrbündelwärmeaustauscher oder einem Rohrschlangenwärmeaustauscher. Bei Kunststoffrohren ist zu berücksichtigen, daß wegen der relativ hohen Betriebstemperaturen ein Einkleben der Rohre in die Böden im allgemeinen nicht möglich ist. Stattdessen muß zu Techniken der Verschweißung des Rohres mit einem aus gleichem Material bestehenden oder belegten Rohrboden gegriffen werden oder es müssen Klemmverbindungen zwischen den Rohren und dem in Metall ausgeführten Rohrboden eingesetzt werden oder formschlüssige Konstruktionen oder dergleichen verwendet werden.

Die beim Betrieb des Apparates einzustellende, für die Filtrierung wirksame, Druckdifferenz zwischen dem Innenraum der Rohre und dem Außenraum ist vom gewählten Material, der Porosität des Materials, den Rohrabmessungen und der Betriebstemperatur abhängig. Sie liegt, wie oben schon erwähnt, vorzugsweise im Druckbereich von 1 bis 3 bar. Der jeweilige max. zulässige Differenzdruck muß im Betrieb durch eine entsprechende Meß- und Regeltechnik gewährleistet werden, gegebenenfalls begrenzt durch eine Berstscheibe oder ähnliche Überdrucksicherungen. Die Meß- und Regeltechnik muß ferner so ausgelegt werden, daß die bei der Querstromfiltration im allgemeinen notwendige periodische Rückspülung des Filtermediums durch Anheben des Druckes auf der Filtratseite (Druckumkehr) durchgeführt werden kann. Neben der Rückspülung mit dem Filtrat ist es auch möglich, das Filtermedium mit dem dem Reaktor zuzuführenden Reaktanden oder dem Lösungsmittel zu spülen, indem zwei Filtersysteme wechselweise betrieben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird, wie schon beschrieben, bei erhöhten Temperaturen durchgeführt (80 – 200°C, bevorzugt 100 – 150°C). In diesem Bereich liegen die Filtratleistungen wegen der mit zunehmender Temperatur kleiner werdenden Viskosität erheblich über den Werten, die bei einem klassischen Filtrationsverfahren dieser Art erreicht werden. Auf der anderen Seite ist die mechanische Belastbarkeit der Schläuche bzw. Rohre in diesem Temperaturbereich noch so groß,

daß ausreichend hohe Überdrücke im Rohrrinnen aufgebracht werden können, ohne die zulässigen Grenzwerte der Materialbeanspruchung zu überschreiten.

Im allgemeinen wird man die Mikrofiltereinheit auf dem gleichen Temperaturniveau betreiben, wie den Reaktor. Liegen die Reaktionstemperaturen zu hoch, kann ein Wärmetauscher vorgeschaltet werden. Eine besonders günstige Einsatzmöglichkeit für das erfindungsgemäße Verfahren ist dann gegeben, wenn bereits aus Gründen der Wärmeabfuhr ein externer Suspensionsumlauf existiert und die Filtrationseinheit lediglich an der temperaturmäßig optimalen Stelle dieses Kreislaufs eingefügt werden muß. Dabei ist trotz der bei der Querstrom-Filtration üblichen Betriebsweise mit relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten wegen der hohen Betriebstemperatur der Druckverlust so niedrig, daß der zusätzliche Einbau einer derartigen Filtrationseinheit in den Kreislauf keine wesentlichen Veränderungen der Pumpenauslegung nach sich zieht.

Es war zunächst nicht vorherzusehen, daß man mit den genannten Kunststoffmaterialien das erfindungsgemäße Verfahren in den genannten Temperaturbereichen betreiben kann. Die sehr stark abnehmende dynamische Viskosität führt jedoch zu einem sehr starken Ansteigen des Filtratdurchsatzes, ferner wird der Druckverlust beim Durchströmen des Innenrohres erheblich kleiner. Sowohl der kleine Druckverlust vom Eingang zum Ausgang des Innenrohres, wie auch die kleine für die Filtration notwendige Druckdifferenz zwischen Innenraum des Rohres und Außenraum führen dazu, daß die mechanische Belastung des Filterrohres oder des Filterschlauches insgesamt recht klein bleibt und die mechanischen Festigkeitswerte ausreichen.

## 2. Ausführungsbeispiele

In der Zeichnung ist ein Fließschema für das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt. Kernstück der Anlage ist der Reaktor 1 zur Durchführung von Gas/Flüssig-Reaktionen mit suspendierten Katalysatoren. Die gasförmigen Komponenten werden über die Rohrleitungen 2, die flüssigen Komponenten über die Rohrleitung 3 in den Reaktor 1 eingeführt. Der Katalysator wird dabei zu Beginn der Reaktion im Reaktor 1 vorgelegt oder zusammen mit der Flüssigkeit über die Rohrleitung 3 zugeführt. Nicht verbrauchtes oder bei der Reaktion entstehendes Gas wird über die Rohrleitung 4 abgeführt. Über die Rohrleitung 5, die Kreiselpumpe 6 und die Rückleitung 7 wird ein Flüssigkeitskreislauf, bestehend aus der Reaktionsflüssigkeit und dem suspendierten Katalysator, aufgebaut. Der Flüssigkeitskreislauf wird über die Membranfiltereinheit 8 geführt, wobei über den vorgeschalteten Wärmeaustauscher 9 gegebenenfalls eine Anpassung der Temperatur der Kreislauf-Flüssigkeit vorgenommen werden kann. Die Mikrofiltereinheit 8 ist im Prinzip aufgebaut wie ein Rohrbündelwärmeaustauscher, bei dem das Wärmeaustauschrohr durch ein poröses Filterrohr 10 bzw. durch einen Filterschlauch ausgetauscht ist. Die Suspension durchströmt das Filterrohr 10 innen, wobei nach dem Prinzip der Querstromfiltration der Aufbau eines Filterkuchens durch die hohe Turbulenz der Strömung verhindert wird. Eine Druckdifferenz von einigen bar zwischen Rohrrinnenseite und der Rohraußenseite wirkt als treibende Druckdifferenz für die Filtration, so daß das Filtrat im Außenraum gesammelt und über die Rohrleitung 11 aus dem Apparat abgezogen werden kann. Im Regelventil 12 erfolgt dann die Entspannung des Filtrats

vom Betriebsdruck auf den Normaldruck. Durch regelungstechnische Maßnahmen wird dabei die Druckdifferenz zwischen Rohrrinnenseite und Rohraußenseite auf einen solchen Wert eingestellt, daß der gewünschte Filtratdurchsatz erzielt wird, wobei bestimmte Maximalwerte für diese Druckdifferenz aus Gründen der mechanischen Belastbarkeit der Filterelemente nicht überschritten werden dürfen. Eine Rückspülung der Filtersysteme mit dem Filtrat kann gegebenenfalls vorgesehen werden.

In dieser Anlage 1 wurde z. B. Nitrobenzol als 30%ige Lösung in Ethanol bei 180°C und 90 bar umgesetzt. Es wurde ein Katalysatorsystem aus 20 ppm PdCl<sub>2</sub>, 1,2 Gew.-% FeCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 1% Pyridin und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt. Der Feststoff bestand dabei im wesentlichen aus feinkörnigem suspendiertem Eisenoxid mit einer mittleren Korngröße um 1 µm. Der Katalysator wurde dabei zu Beginn des Versuchslaufes über die Rohrleitung 3 zusammen mit der Flüssigkeit in der Menge vorgegeben, so daß sich im Reaktor 1 eine Feststoffkonzentration von 7 Gew.-% einstellte.

Es wurden 0,62 kg/h Nitrobenzol und 0,55 kg/h Kohlenmonoxid eingesetzt. Die über die Rohrleitung 11 abgezogene Filtratmenge betrug 2,05 kg/h und enthielt 41 Gew.-% Phenylurethan. Die Kreislaufmenge betrug 60,9 kg/h, die Temperatur beim Eintritt in die Filtrationseinheit 8 140°C. Die Filtrationseinheit 8 war mit einem einzelnen zwischen zwei Rohrböden eingespannten Filtrationsschlauch 10 aus einem Fluorpolymeren ausgerüstet. Der Innendurchmesser des Schlauches betrug 3 mm, die Länge 300 mm. Die Porengrößen lagen im Bereich von einigen µm. Die Strömungsgeschwindigkeit im Inneren des Schlauches lag bei 3,5 m/s. Die Reynolds-Zahl betrug 24 780. Die erreichte spezifische Filterleistung betrug 0,69 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. Die für die Filtration wirksame Druckdifferenz lag im Mittel bei 1,3 bar. Rückspülungen wurden alle 30 Minuten durchgeführt. Das Filtrat war optisch klar.

Bei einem anderen Verfahrensbeispiel war die Druckfiltrationseinheit 8 mit drei Filterrohren mit einem Durchmesser von 5,5 mm und einer wirksamen Länge von 500 mm bestückt.

Es wurde Dinitrotoluol als 30%ige Lösung in Methanol mit Wasserstoff bei 150°C und 60 bar umgesetzt. Als Katalysator wurde Raney-Nickel in einer Konzentration von 6 Vol.-% und Korngrößen im Bereich von 10 bis 30 µm eingesetzt.

Über die Rohrleitung 2 wurden 0,42 kg/h Wasserstoff, über die Rohrleitung 3 5,8 kg/h DNT in Methanol eingesetzt. Der Filtratanfall betrug 19,7 kg/h, bestehend zu 68 Gew.-% aus Methanol, 20 Gew.-% Toluoldiamin und 12% Wasser und sonstige Nebenprodukte.

Die Kreislaufmenge betrug 80 l/h, die Eintrittsgeschwindigkeit in das Filterrohr 0,93 m/s, die Austrittsgeschwindigkeit 0,7 m/s. Als mittlere Reynolds-Zahl ergab sich 24 500. Die eingestellte Druckdifferenz lag bei 1 bis 2 bar. Rückspülungen wurden in größeren Zeitabständen vorgenommen. Die erreichte spezifische Filterleistung beträgt 0,68 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h.

## Literaturzitate

- [1] A. Youval, S. Movshovich, Adriana Cojocar, Dechema Monografie 80, Teil 1, Jahr 1976, S. 239—257.
- [2] Fa. Purolator Filter GmbH, Öhringen, Bauartblatt Filtermodule: Pi 79/000 102.
- [3] W. Klein, Crossflow-Mikrofiltration: Ein Verfahren zur Aufkonzentrierung von Suspensionen, VT 15 (1981)

Nr. 7, S. 490 ff.

[4] W. Klein, Vortrag Achema 82: Anwendung der Crossflow-Mikrofiltration in der chemischen Industrie.

[5] Patent FR 15 99 004.

[6] EP-OS 52 719.

5

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung von Gas/Flüssig-  
keit-Druckreaktionen in Gegenwart eines Kataly- 10  
sators, bei dem ein Teil des Reaktionsmediums mit  
dem darin suspendierten Katalysator aus dem Re-  
aktionsbehälter abgeführt, durch ein nach dem  
Querstromprinzip betriebenes Mikrofilter geleitet  
und in den Reaktionsbehälter rezirkuliert wird (Zir- 15  
kulationssystem), wobei flüssiges Reaktionsmedi-  
um mit darin enthaltenem Reaktionsprodukt als  
Filtrat am Mikrofilter abgezogen wird, **dadurch ge-  
kennzeichnet**, daß die Verfahrensführung kontinu-  
ierlich erfolgt, daß der suspendierte Katalysator 20  
kontinuierlich in der Reaktionsstufe belassen wird,  
wobei im Zirkulationssystem ein Druck herrscht,  
wie er im Reaktionsbehälter (abzüglich strömungs-  
bedingter Druckverluste im Leitungssystem) vor-  
handen ist, und daß das Mikrofilter bei Temperatu- 25  
ren von 80–200°C, vorzugsweise 100–150°C, und  
bei Betriebsdrücken > 10 bar auf der Suspensions-  
seite und Differenzdrücken zwischen Suspension  
und Filtratseite < 6 bar betrieben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekenn-** 30  
**zeichnet**, daß das Mikrofilter bei Betriebsdrücken  
≥ 30 bar und einem Differenzdruck ≤ 3 bar betrie-  
ben wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

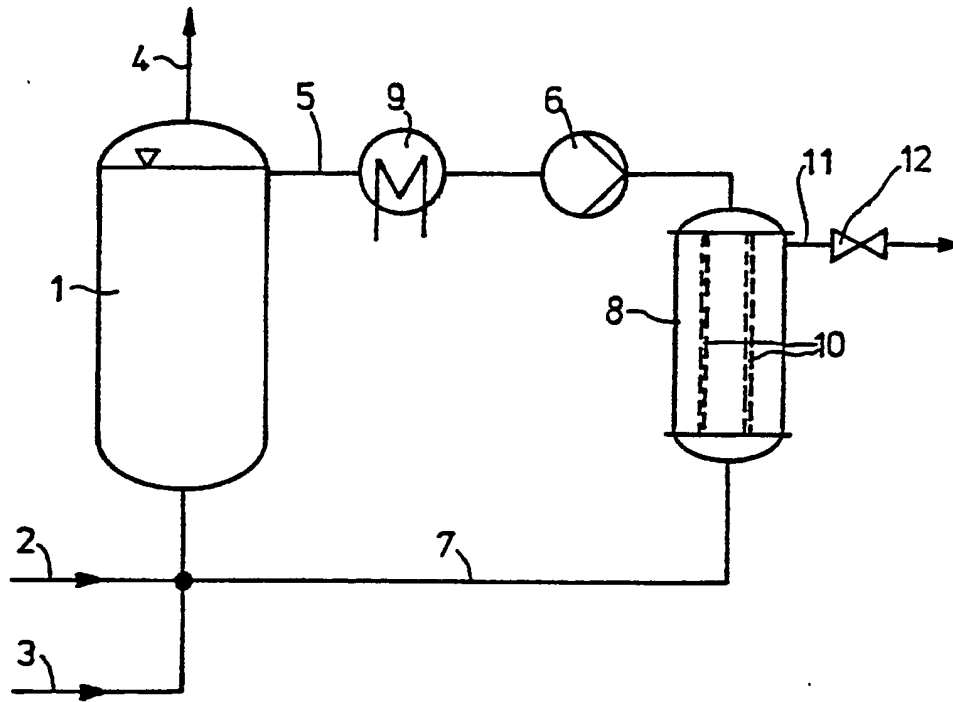


FIG. 1



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 32 45 318 C 2

⑤① Int. Cl. 5:  
B 01 J 8/00

- ②① Aktenzeichen: P 32 45 318.3-41  
②② Anmeldetag: 8. 12. 82  
④③ Offenlegungstag: 14. 6. 84  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 3. 12. 92

DE 32 45 318 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Schulz-Walz, Axel, Dipl.-Ing. Dr., 5068 Odenthal, DE;  
Schmitz, Heinz-Josef, Dipl.-Ing. Dr., 5060 Bergisch  
Gladbach, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
EP 00 52 719 A1  
HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen  
Chemie, 4. Aufl., Bd. IV/1c - Reduktion Teil I - 1980,  
S. 506-508;

⑤④ Verfahren zur Durchführung von Druckreaktionen mit suspendierten Katalysatoren

DE 32 45 318 C 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Gas-Flüssigkeit-Druckreaktionen in Gegenwart eines Katalysators, bei dem ein Teil des Reaktionsmediums mit dem darin suspendierten Katalysator aus dem Reaktionsbehälter abgeführt, durch einen nach dem Querstromprinzip betriebenen Mikrofilter geleitet und in den Reaktionsbehälter rezirkuliert wird (Zirkulationssystem), wobei flüssiges Reaktionsmedium mit darin enthaltenem Reaktionsprodukt als Filtrat an dem Mikrofilter abgezogen wird.

Bei derartigen Reaktionen erfolgt die chemische Reaktion zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase in einem geschlossenen Reaktor bei erhöhtem Druck unter Einwirkung eines feinverteilten, in der Flüssigkeit suspendierten Katalysators. Der Katalysator verbleibt dabei im Reaktionsbereich.

Eine Vielzahl von chemischen Reaktionen wird bei erhöhtem Druck und unter Zusatz eines suspendierten Katalysators durchgeführt. Beispielfhaft seien genannt: Hydrierungen, Hydroformulierungen mit CO/H<sub>2</sub>-Gasgemischen, die Herstellung aromatischer Urethane unter Verwendung von Kohlenmonoxid, aliphatische Alkohole aus CO/H<sub>2</sub>-Gasgemischen oder die Herstellung von Kohlenwasserstoffen nach Fischer-Tropsch. Bei all diesen Reaktionen wird der Katalysator im allgemeinen durch die Reaktion nicht verbraucht, so daß er — abgesehen von kleinen Überschußmengen — nicht aus dem unter Druck stehenden Reaktionsbereich ausgeschleust werden müßte.

Bei Versuchsreaktoren oder bei Reaktoren kleinerer Bauart wird deshalb häufig versucht, den Katalysator im Reaktor einzuschließen. Dies geschieht etwa durch den Einbau von Sintermetall- oder Keramikfritten, oder durch entsprechende Drahtgewebekonstruktionen. Der Aufbau eines Filterkuchens auf diesen Filterelementen kann dabei trotz eingebauter Rührer meist nicht verhindert werden. All diesen Systemen ist gemeinsam, daß sie sich für größere technische, insbesondere kontinuierlich betriebene Reaktoren nicht eignen. Der Grund hierfür ist, daß die benötigten Filterflächen in großen Reaktoren nicht mehr untergebracht werden können, die Systeme außerdem bei größerer Baugröße sehr schnell die Grenzen ihrer mechanischen Belastbarkeit erreichen (Zusammendrücken des Systems bei zu hohem Differenzdruck) und Sintermaterialien aus metallischen Werkstoffen häufig schwer schweißbar sind, was zu erheblichen Problemen bei der konstruktiven Gestaltung führt. Risse an Schweißnähten derartiger Sintermetallelemente ziehen z. B. die Notwendigkeit zur Stilllegung des gesamten Reaktors nach sich.

Aus diesem Grund werden heute Druckreaktionen mit suspendierten Katalysatoren normalerweise so durchgeführt, daß der Katalysator nicht im Reaktor zurückgehalten wird, sondern mit dem Produkt ausgetragen wird, in den drucklosen Bereich entspannt und dort unter Anwendung klassischer Trennapparate wie Dekanter, Filter, Filterkerzen, Hydrozyklone oder dergleichen von der flüssigen Phase abgetrennt wird. Entsprechend dem jeweils eingesetzten Abtrennverfahren wird anschließend die Handhabung einer konzentrierten Suspension oder eines feuchten Feststoffes notwendig. Der Feststoff muß wieder angemischt werden und wird anschließend über Hochdruck-Einspritzpumpen wieder in die Reaktionsstufe eingeführt. Je nach Verfahren wird dabei ein kleinerer Teil des Katalysators vor der Rückspeisung regeneriert.

Die Nachteile dieses Systems liegen in dem großen Katalysatorkreislauf mit einer Vielzahl von Apparaten und den Risiken der Verkrustung oder Verstopfung in den suspensionsführenden Bereichen. Technologisch schwierig ist die Entspannung der Suspension aus hohen Druckbereichen (Verschleißproblem) ebenso wie das Wiedereinpumpen der Suspension. Das Wiedereinpumpen der Suspension ist außerdem mit einem erheblichen Energieverbrauch verbunden. Mangelnde Trennschärfe des Verfahrens zur Feststoffabtrennung führt zu einer Verschleppung des Katalysators in die nachfolgenden Verfahrensstufen und kann dort zu Störungen führen.

Ansätze zur Verbesserung des Standes der Technik in Bezug auf die Trennschärfe des Katalysatorabtrennverfahrens sind in der Anwendung von porösen Filterschläuchen, z. B. aus Polypropylen, Zusammenfassung dieser Schläuche in Filtermodulen und ihrem Betrieb nach der Querstrom-Filtertechnik zu sehen (Crossflow-Mikrofiltration, dynamische Filtration) (1), (2), (3), (4), (6) = EP 52 719. Diese Filtertechnik führt im allgemeinen selbst bei kleiner Korngröße des suspendierten Katalysators zu einem klaren Filtrat. Die Filtratleistungen sind jedoch meist nicht sehr hoch, außerdem ist im allgemeinen eine periodische Rückspülung der Filterschläuche notwendig. Diese Verfahren arbeiten bei Drucken von einigen wenigen bar und bringen auf diese Weise keinen grundsätzlichen Fortschritt in Bezug auf die Frage der Zurückhaltung des Katalysators im unter Druck stehenden Reaktionsbereich.

Bei dem in EP-A 52 719 (6) beschriebenen Verfahren wird ein in einem Reaktionsgemisch suspendierter Metallkatalysator mit Hilfe der Querstromfiltration abgetrennt und wiedergewonnen. Der wiedergewonnene Katalysator steht dann für eine neue Reaktion zur Verfügung. Die Reaktion, die Abtrennung, die Entnahme und die Rückführung des Katalysators werden in getrennten Verfahrensschritten durchgeführt. Im Falle einer Hochdruckreaktion ist es erforderlich, daß der Katalysator bei der Entnahme auf Normaldruck entspannt wird.

Eine Weiterentwicklung des Standes der Technik ist darin zu sehen, daß in letzter Zeit bei der Hydrierung von aromatischen Nitro-Verbindungen Sedimentationssysteme im Druckbereich eingesetzt werden. Dabei wird ein Sedimentationsgefäß an den Reaktor angebaut, der Unterlauf mit der konzentrierten Suspension wieder in den Reaktor eingeführt und der Oberlauf abgezogen und in den Niederdruckbereich entspannt. Da aus wirtschaftlichen Gründen dieser Sedimentationsbehälter im Druckbereich nicht beliebig vergrößert werden kann, ist ein derartiges Vorgehen nur möglich, wenn der suspendierte Katalysator infolge seiner Korngröße und der Dichtedifferenz zur Flüssigkeit ein relativ gutes Sedimentierverhalten hat. Der Oberlauf des Sedimentators enthält im allgemeinen Feinanteile des Katalysators, wobei die Feststoffmenge in der Flüssigkeit dabei bis zu 0,1 Gew.-% beträgt (5).

Allen externen Katalysatorkreisläufen gemeinsam ist, daß beim Entspannen in den Niederdruckbereich erhebliche mechanische Kräfte auf den Katalysator einwirken, was zu Veränderungen der für die katalytische Funktion besonders wichtigen Oberflächenstruktur führen kann. Andere Katalysatorsysteme werden durch die Druckabsenkung deaktiviert und müssen nach der Wiedereinspeisung in den Druckbereich gegebenenfalls in einem Vorreaktor wieder präformiert werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung von Gas-Flüssig-Druckre-

aktionen unter Verwendung der Querstromfiltration zur Abtrennung des flüssigen Reaktionsmediums zu entwickeln, wobei der Katalysator mit voller katalytischer Wirksamkeit ständig im Reaktionsbereich verbleiben soll, ohne daß die Katalysatorsuspension in den Niederdruckbereich entspannt zu werden braucht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung im Zirkulationssystem ein Druck herrscht, wie er im Reaktionsbehälter (abzüglich strömungsbedingter Druckverluste im Leitungssystem) vorhanden ist, und daß das Mikrofilter bei Temperaturen von 80° bis 200°C, vorzugsweise 100°C bis 150°C und bei Betriebsdrücken  $\geq 10$  bar auf der Suspensionsseite und Differenzdrücken zwischen Suspension- und Filtratseite  $\leq 6$  bar betrieben wird.

Vorzugsweise wird das Mikrofilter bei Betriebsdrücken  $> 30$  bar und einem Differenzdruck  $< 3$  bar betrieben. Aus dem Reaktor wird also ein Suspensionsstrom entnommen, der mit vollem Betriebsdruck im Kreislauf durch ein druckfestes Querstromfiltrationssystem geführt wird. Unter "Betriebsdruck" wird dabei verstanden, daß in dem Zirkulationssystem der Reaktionsdruck (Druck im Reaktionsbehälter) abzüglich der strömungsbedingten Druckverluste im Leitungssystem herrscht. Auf der Filtratseite herrscht dabei ein wenig darunterliegender Druck. Dies bedeutet, daß die Filterrohre bzw. Schläuche des Querstromfiltrationssystems im Hinblick auf die mechanische Belastung trotz des hohen Systemdruckes nur dem Differenzdruck zwischen Innen- und Außenseite des Filtermediums ausgesetzt sind. Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren, bei dem ein Suspensionsstrom mit der im Reaktor vorliegenden Konzentration abgegriffen und nach Abzug des Filtratstromes in aufkonzentrierter Form wieder dem Reaktor zugeführt wird. Dabei ist es unerheblich, ob die Suspension über eine Kreispumpe, einen Injektor, oder ein im Reaktor eingebautes Rührwerk zirkuliert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende bedeutende Vorteile auf:

- Der gesamte teure und wartungsintensive externe Suspensionskreislauf entfällt.
- Die technologisch aufwendigen Verfahrensschritte wie Entspannung der Suspension von hohen Betriebsdrücken auf Umgebungsdruck und die energieaufwendige Wiedereinspeisung der Suspension in den Druckreaktor über Einspritzpumpen entfällt.
- Die benötigte Filterfläche ist erheblich kleiner als beim Betrieb einer Querstrom-Filtration bei niederen Drücken und Temperaturen.
- Der suspendierte Katalysator wird in seiner aktiven Form in der Reaktionsstufe belassen, die Gefahr der Beschädigung der Katalysatorstruktur durch starke mechanische Belastung ist gegenüber dem herkömmlichen Verfahren erheblich vermindert.
- Das Filtrat ist im allgemeinen feststofffrei, so daß Verschmutzungen nachgeschalteter Verfahrensstufen ausgeschlossen sind.
- Durch Umwälzung des Filtratstromes über einen Kühler kann die für die Filtration genutzte Oberfläche gleichzeitig als Wärmeaustauschfläche genutzt werden.
- Durch Umschalten auf ein Reservesystem können Wartungs- und Reparaturarbeiten an der Filtereinheit durchgeführt werden, ohne die Reak-

tionsstufe und die nachfolgenden Verfahrensstufen stillzusetzen.

Im folgenden werden zunächst die wesentlichen Gesichtspunkte der verfahrenstechnischen Auslegung behandelt. Im Anschluß daran wird die Erfindung anhand von Prozeßbeispielen mit Hilfe eines Schemas in detaillierter Weise beschrieben.

### 1. Verfahrenstechnische Auslegung

Die Mikrofiltereinheit besteht aus einer Vielzahl von porösen, parallel geschalteten Schläuchen oder Rohren mit Innendurchmessern von 2 bis 20 mm, Wandstärken von 1 bis 5 mm, Porositäten im Bereich von 30 bis 80% und Porendurchmessern unter 10  $\mu\text{m}$ . Als Werkstoff sind einerseits Fluorpolymere geeignet, wobei Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) besonders bevorzugt sind. Andererseits kommt aber auch der Einsatz von Sintermetallrohren als Filterelement in Frage. Die Schlauch- bzw. Rohrlänge kann dabei einige Meter betragen, bevorzugt 0,5 bis 4 m. Die Filterschläuche oder Rohre müssen in einem Druckbehälter untergebracht werden, dessen Betriebsdruck dem des Reaktors entspricht. Die Anordnung der Filterrohre oder -schläuche kann dabei in ähnlicher Form erfolgen wie bei einem Rohrbündelwärmeaustauscher oder einem Rohrschlangenwärmeaustauscher. Bei Kunststoffrohren ist zu berücksichtigen, daß wegen der relativ hohen Betriebstemperaturen ein Einkleben der Rohre in die Böden im allgemeinen nicht möglich ist. Stattdessen muß zu Techniken der Verschweißung des Rohres mit einem aus gleichem Material bestehenden oder belegten Rohrboden gegriffen werden oder es müssen Klemmverbindungen zwischen den Rohren und dem in Metall ausgeführten Rohrboden eingesetzt werden oder formschlüssige Konstruktionen oder dergleichen verwendet werden.

Die beim Betrieb des Apparates einzustellende, für die Filtrierung wirksame, Druckdifferenz zwischen dem Innenraum der Rohre und dem Außenraum ist vom gewählten Material, der Porosität des Materials, den Rohrabmessungen und der Betriebstemperatur abhängig. Sie liegt, wie oben schon erwähnt, vorzugsweise im Druckbereich von 1 bis 3 bar. Der jeweilige max. zulässige Differenzdruck muß im Betrieb durch eine entsprechende Meß- und Regeltechnik gewährleistet werden, gegebenenfalls begrenzt durch eine Berstscheibe oder ähnliche Überdrucksicherungen. Die Meß- und Regeltechnik muß ferner so ausgelegt werden, daß die bei der Querstromfiltration im allgemeinen notwendige periodische Rückspülung des Filtermediums durch Anheben des Druckes auf der Filtratseite (Druckumkehr) durchgeführt werden kann. Neben der Rückspülung mit dem Filtrat ist es auch möglich, das Filtermedium mit dem dem Reaktor zuzuführenden Reaktanden oder dem Lösungsmittel zu spülen, indem zwei Filtersysteme wechselweise betrieben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird, wie schon beschrieben, bei erhöhten Temperaturen durchgeführt (80–200°C, bevorzugt 100–150°C). In diesem Bereich liegen die Filtratleistungen wegen der mit zunehmender Temperatur kleiner werdenden Viskosität erheblich über den Werten, die bei einem klassischen Filtrationsverfahren dieser Art erreicht werden. Auf der anderen Seite ist die mechanische Belastbarkeit der Schläuche bzw. Rohre in diesem Temperaturbereich noch so groß, daß ausreichend hohe Überdrücke im Rohrinnenraum aufgebracht werden können, ohne die zulässigen Grenz-

werte der Materialbeanspruchung zu überschreiten.

Im allgemeinen wird man die Mikrofiltereinheit auf dem gleichen Temperaturniveau betreiben, wie den Reaktor. Liegen die Reaktionstemperaturen zu hoch, kann ein Wärmetauscher vorgeschaltet werden. Eine besonders günstige Einsatzmöglichkeit für das erfindungsgemäße Verfahren ist dann gegeben, wenn bereits aus Gründen der Wärmeabfuhr ein externer Suspensionsumlauf existiert und die Filtrationseinheit lediglich an der temperaturmäßig optimalen Stelle dieses Kreislaufs eingefügt werden muß. Dabei ist trotz der bei der Querstrom-Filtration üblichen Betriebsweise mit relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten wegen der hohen Betriebstemperatur der Druckverlust so niedrig, daß der zusätzliche Einbau einer derartigen Filtrationseinheit in den Kreislauf keine wesentlichen Veränderungen der Pumpenauslegung nach sich zieht.

Es war zunächst nicht vorherzusehen, daß man mit den genannten Kunststoffmaterialien das erfindungsgemäße Verfahren in den genannten Temperaturbereichen betreiben kann. Die sehr stark abnehmende dynamische Viskosität führt jedoch zu einem sehr starken Ansteigen des Filtratdurchsatzes, ferner wird der Druckverlust beim Durchströmen des Innenrohres erheblich kleiner. Sowohl der kleine Druckverlust vom Eingang zum Ausgang des Innenrohres, wie auch die kleine für die Filtration notwendige Druckdifferenz zwischen Innenraum des Rohres und Außenraum führen dazu, daß die mechanische Belastung des Filterrohres oder des Filterschlauches insgesamt recht klein bleibt und die mechanischen Festigkeitswerte ausreichen.

## 2. Ausführungsbeispiele

In der Zeichnung ist ein Fließschema für das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt. Kernstück der Anlage ist der Reaktor 1 zur Durchführung von Gas/Flüssig-Reaktionen mit suspendierten Katalysatoren. Die gasförmigen Komponenten werden über die Rohrleitungen 2, die flüssigen Komponenten über die Rohrleitung 3 in den Reaktor 1 eingeführt. Der Katalysator wird dabei zu Beginn der Reaktion im Reaktor 1 vorgelegt oder zusammen mit der Flüssigkeit über die Rohrleitung 3 zugeführt. Nicht verbrauchtes oder bei der Reaktion entstehendes Gas wird über die Rohrleitung 4 abgeführt. Über die Rohrleitung 5, die Kreislumpumpe 6 und die Rückleitung 7 wird ein Flüssigkeitskreislauf, bestehend aus der Reaktionsflüssigkeit und dem suspendierten Katalysator, aufgebaut. Der Flüssigkeitskreislauf wird über die Membranfiltereinheit 8 geführt, wobei über den vorgeschalteten Wärmetauscher 8 gegebenenfalls eine Anpassung der Temperatur der Kreislauf-Flüssigkeit vorgenommen werden kann. Die Mikrofiltereinheit 8 ist im Prinzip aufgebaut wie ein Rohrbündelwärmetauscher, bei dem das Wärmeaustauschrohr durch ein poröses Filterrohr 10 bzw. durch einen Filterschlauch ausgetauscht ist. Die Suspension durchströmt das Filterrohr 10 innen, wobei nach dem Prinzip der Querstromfiltration der Aufbau eines Filterkuchens durch die hohe Turbulenz der Strömung verhindert wird. Eine Druckdifferenz von einigen bar zwischen Rohrinne- und Rohraußenseite wirkt als treibende Druckdifferenz für die Filtration, so daß das Filtrat im Außenraum gesammelt und über die Rohrleitung 11 aus dem Apparat abgezogen werden kann. Im Regelventil 12 erfolgt dann die Entspannung des Filtrats vom Betriebsdruck auf den Normaldruck. Durch regelungstechnische Maßnahmen wird dabei die Druckdiffe-

renz zwischen Rohrinne- und Rohraußenseite auf einen solchen Wert eingestellt, daß der gewünschte Filtratdurchsatz erzielt wird, wobei bestimmte Maximalwerte für diese Druckdifferenz aus Gründen der mechanischen Belastbarkeit der Filterelemente nicht überschritten werden dürfen. Eine Rückspülung der Filtersysteme mit dem Filtrat kann gegebenenfalls vorgesehen werden.

In dieser Anlage 1 wurde z. B. Nitrobenzol als 30%ige Lösung in Ethanol bei 180°C und 90 bar umgesetzt. Es wurde ein Katalysatorsystem aus 20 ppm PdCl<sub>2</sub>, 1,2 Gew.-% FeCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 1% Pyridin und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt. Der Feststoff bestand dabei im wesentlichen aus feinkörnigem suspendiertem Eisenoxid mit einer mittleren Korngröße um 1 µm. Der Katalysator wurde dabei zu Beginn des Versuchslaufes über die Rohrleitung 3 zusammen mit der Flüssigkeit in der Menge vorgegeben, so daß sich im Reaktor 1 eine Feststoffkonzentration von 7 Gew.-% einstellte.

Es wurden 0,62 kg/h Nitrobenzol und 0,55 kg/h Kohlenmonoxid eingesetzt. Die über die Rohrleitung 11 abgezogene Filtratmenge betrug 2,05 kg/h und enthielt 41 Gew.-% Phenylurethan. Die Kreislaufmenge betrug 60,9 kg/h, die Temperatur beim Eintritt in die Filtrationseinheit 8 140°C. Die Filtrationseinheit 8 war mit einem einzelnen zwischen zwei Rohrböden eingespannten Filtrationsschlauch 10 aus einem Fluorpolymeren ausgerüstet. Der Innendurchmesser des Schlauches betrug 3 mm, die Länge 300 mm. Die Porengrößen lagen im Bereich von einigen µm. Die Strömungsgeschwindigkeit im Inneren des Schlauches lag bei 3,5 m/s. Die Reynolds-Zahl betrug 24 780. Die erreichte spezifische Filterleistung betrug 0,69 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. Die für die Filtration wirksame Druckdifferenz lag im Mittel bei 1,3 bar. Rückspülungen wurden alle 30 Minuten durchgeführt. Das Filtrat war optisch klar.

Bei einem anderen Verfahrensbeispiel war die Druckfiltrationseinheit 8 mit drei Filterrohren mit einem Durchmesser von 5,5 mm und einer wirksamen Länge von 500 mm bestückt.

Es wurde Dinitrotoluol als 30%ige Lösung in Methanol mit Wasserstoff bei 150°C und 60 bar umgesetzt. Als Katalysator wurde Raney-Nickel in einer Konzentration von 6 Vol.-% und Korngrößen im Bereich von 10 bis 30 µm eingesetzt.

Über die Rohrleitung 2 wurden 0,42 kg/h Wasserstoff, über die Rohrleitung 3 5,8 kg/h DNT in Methanol eingesetzt. Der Filtratanfall betrug 19,7 kg/h, bestehend zu 68 Gew.-% aus Methanol, 20 Gew.-% Toluoldiamin und 12% Wasser und sonstige Nebenprodukte.

Die Kreislaufmenge betrug 80 l/h, die Eintrittsgeschwindigkeit in das Filterrohr 0,93 m/s, die Austrittsgeschwindigkeit 0,7 m/s. Als mittlere Reynolds-Zahl ergab sich 24 500. Die eingestellte Druckdifferenz lag bei 1 bis 2 bar. Rückspülungen wurden in größeren Zeitabständen vorgenommen. Die erreichte spezifische Filterleistung beträgt 0,68 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h.

## Literaturzitate

- [1] A. Youval, S. Movshovich, Adriana Cojocar, Dechema Monografie 80, Teil 1, Jahr 1976, S. 239—257.
- [2] Fa. Purolator Filter GmbH, Öhringen, Bauartblatt Filtermodule: Pi 79/000 102.
- [3] W. Klein, Crossflow-Mikrofiltration: Ein Verfahren zur Aufkonzentrierung von Suspensionen, VT 15 (1981) Nr. 7, S. 490 ff.
- [4] W. Klein, Vortrag Achema 82: Anwendung der

Crossflow-Mikrofiltration in der chemischen Industrie.

[5] Patent FR 15 99 004.

[6] EP-OS 52 719.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Durchführung von Gas/Flüssig-  
keit-Druckreaktionen in Gegenwart eines Kataly-  
sators, bei dem ein Teil des Reaktionsmedium mit  
dem darin suspendierten Katalysator aus dem Re- 10  
aktionsbehälter abgeführt, durch ein nach dem  
Querstromprinzip betriebenes Mikrofilter geleitet  
und in den Reaktionsbehälter rezirkuliert wird (Zir-  
kulationssystem), wobei flüssiges Reaktionsmedi-  
um mit darin enthaltenem Reaktionsprodukt als 15  
Filtrat am Mikrofilter abgezogen wird, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die Verfahrensführung kontinu-  
ierlich erfolgt, wobei im Zirkulationssystem ein  
Druck herrscht, wie er im Reaktionsbehälter (ab- 20  
züglich strömungsbedingter Druckverluste im Lei-  
tungssystem) vorhanden ist, und daß das Mikrofil-  
ter bei Temperaturen von 80–200°C, vorzugswei-  
se 100–150°C, und bei Betriebsdrücken  $\geq 10$  bar  
auf der Suspensionsseite und Differenzdrücken 25  
zwischen Suspension und Filtratseite  $\leq 6$  bar be-  
trieben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Mikrofilter bei Betriebsdrücken  
 $\geq 30$  bar und einem Differenzdruck  $\leq 3$  bar betrie- 30  
ben wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

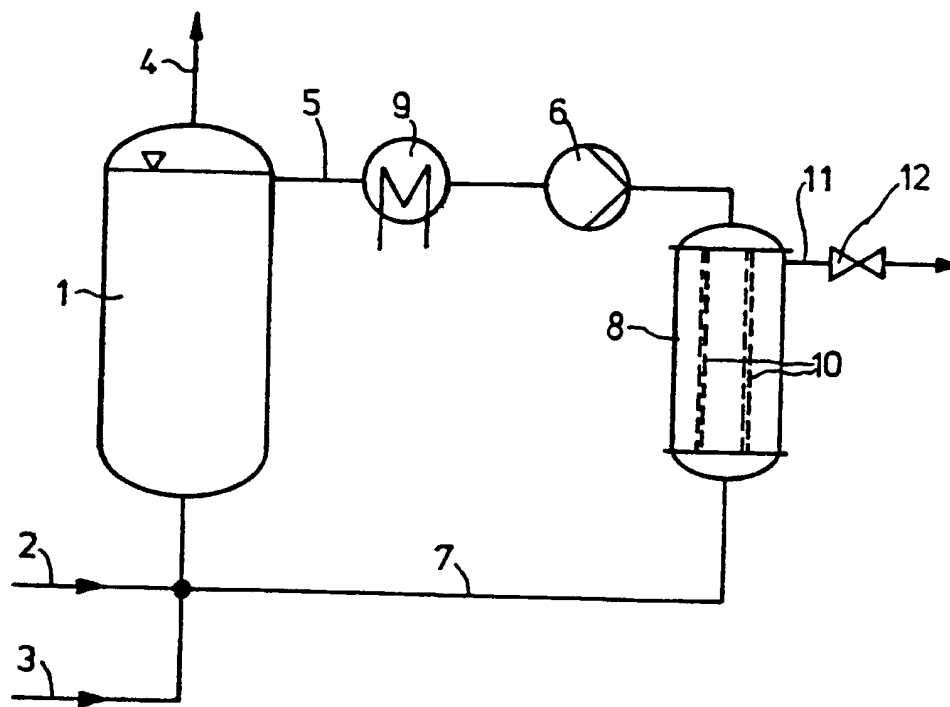


FIG. 1